

PCT National Publication Gazette

National Patent Publication No. 2002-528848
Date of National Publication: September 3, 2002
International Class(es): H01B 12/04, H01B 12/10, H01B 13/00
(38 pages in all)

Title of the Invention: Superconducting Composite with High Sheath Resistivity

Patent Appln. No. 2000-530949
Filing Date: February 1, 1999
Date of Filing Translation: August 10, 2000
International Filing No. PCT/US99/02162
International Publication No. WO99/40633
International Publication Date: August 12, 1999
Priority Claimed: Country: US
Filing Date: February 10, 1998
Serial No. 60/074,258

Inventor(s): Alexander Otto
Ralph P. Mason
Craig J. Christopherson
Peter R. Roberts

Applicant(s): AMERICAN SUPERCONDUCTOR CORPORATION

(transliterated, therefore the spelling might be incorrect)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-528848

(P2002-528848A)

(43) 公表日 平成14年9月3日 (2002.9.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	特許出願 (参考)
H 0 1 B 12/04	Z A A	H 0 1 B 12/04	Z A A 5 G 3 2 1
12/10		12/10	
13/00	5 6 5	13/00	5 6 5 D

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 38 頁)

(21) 出願番号 特願2000-530949(P2000-530949)
 (86) (22) 出願日 平成11年2月1日 (1999.2.1)
 (85) 翻訳文提出日 平成12年8月10日 (2000.8.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/US99/02162
 (87) 国際公開番号 WO99/40633
 (87) 国際公開日 平成11年8月12日 (1999.8.12)
 (31) 優先権主張番号 60/074, 258
 (32) 優先日 平成10年2月10日 (1998.2.10)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, CA, CN, JP, NZ

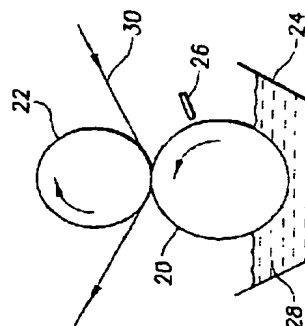
(71) 出願人 アメリカン スーパーコンダクター コーポレーション
 アメリカ合衆国 01581 マサチューセッツ州 ウェストボロー トゥー テクノロジー ウェイ
 (72) 発明者 アレクサンダー オットー
 アメリカ合衆国 01824 マサチューセッツ、チェルムスフォード、ギャリソン ロード 92
 (74) 代理人 弁理士 恩田 博宣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高いシート抵抗率を有する超電導複合体

(57) 【要約】

高いバルクシート抵抗率を有する超電導物品並びにそうした物品の製造方法。高温超電導体フィラメントが高い銀含有量を有する延性のマトリックス中に配置される。マトリックスはその後、溶質で被覆されそして溶質がマトリックス中に拡散することを可能なら占めるに充分高いが、超電導体を実質上劣化する若しくは毒するには高くない温度に加熱される。拡散及び冷却後、マトリックスは、純銀より高いバルク抵抗率を有する銀合金を構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銀含有マトリックス内に一つ以上の酸化物超電導部材を含む複合酸化物超電導体物品であって、マトリックスは、77 Kにおいて $3 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ を超えるバルク抵抗率を有し、0.5%を超える引張破壊歪みを有し、マトリックスの金属成分が1気圧において380℃より低い沸点を有することを特徴とする酸化物超電導体物品。

【請求項 2】 マトリックスが銀とガリウム、錫、カドミウム、亜鉛、インジウム及びアンチモンから成る群から選択される少なくとも一種の他の元素との銀に富む固溶体から構成される請求項 1 の酸化物超電導体物品。

【請求項 3】 マトリックスが550℃未満の温度において20時間未満内に銀マトリックス中に拡散し得るに十分な拡散率を有する少なくとも一種の他の元素との銀に富む固溶体から構成される請求項 1 の酸化物超電導体物品。

【請求項 4】 マトリックスが550℃未満の温度において少なくとも $10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s}$ の銀中での拡散率を有する少なくとも一種の他の元素との銀に富む固溶体から構成される請求項 1 の酸化物超電導体物品。

【請求項 5】 酸化物超電導部材が BSCCO_{2223} 相を構成する請求項 1 の酸化物超電導体物品。

【請求項 6】 酸化物超電導部材が BSCCO_{2212} 相を構成する請求項 1 の酸化物超電導体物品。

【請求項 7】 酸化物超電導部材が YBCO 系列の酸化物超電導体の一部材を構成する請求項 1 の酸化物超電導体物品。

【請求項 8】 マトリックスが50 μm 未満の粒寸を有する請求項 1 の酸化物超電導体物品。

【請求項 9】 マトリックスが0.1～15 μm の範囲の粒寸を有する請求項 1 の酸化物超電導体物品。

【請求項 10】 マトリックスが銀と少なくとも一種の溶質元素との銀に富む固溶体から構成され、溶質元素がバルクマトリックス組成の少なくとも2 at m%を占める請求項 1 の酸化物超電導体物品。

【請求項 11】 マトリックスが銀と少なくとも一種の溶質元素との銀に富

む固溶体から構成され、溶質元素がバルクマトリックス組成の少なくとも4 at m%を占める請求項1の酸化物超電導体物品。

【請求項12】 マトリックスが銀と少なくとも一種の溶質元素との銀に富む固溶体から構成され、溶質元素がバルクマトリックス組成の少なくとも4 at m%～50 at m%を占める請求項1の酸化物超電導体物品。

【請求項13】 マトリックスが銀と少なくとも一種の溶質元素との銀に富む固溶体から構成され、溶質元素がバルクマトリックス組成の少なくとも4 at m%～18 at m%を占める請求項1の酸化物超電導体物品。

【請求項14】 バルクマトリックス抵抗率が $5\mu\Omega\cdot\text{cm}$ を超える請求項1の酸化物超電導体物品。

【請求項15】 バルクマトリックス抵抗率が $5\sim 25\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の範囲にある請求項1の酸化物超電導体物品。

【請求項16】 マトリックスが1%を超える引張破壊歪みを有する請求項1の酸化物超電導体物品。

【請求項17】 マトリックスが0.5%を超える曲げ破壊歪みを有する請求項1の酸化物超電導体物品。

【請求項18】 マトリックスが1%を超える曲げ破壊歪みを有する請求項1の酸化物超電導体物品。

【請求項19】 物品が90K以下の温度において少なくとも $3,000\text{A}/\text{cm}^2$ の工業臨界電流密度を有する請求項1の酸化物超電導体物品。

【請求項20】 酸化物超電導部材が少なくとも70Kの臨界温度を有する請求項1の酸化物超電導体物品。

【請求項21】 銀含有マトリックス内に酸化物超電導体部材を含む物品において最終酸化物超電導体相の形成後、

酸化物超電導体物品を銀に富む固溶体を形成しうる溶質で被覆する段階と、

溶質で被覆された複合体物品を溶質－銀固溶体の形成を増進する温度で且つ1気圧における溶質の沸点より低い温度に加熱する段階と、

複合体を前記温度に溶質がマトリックス中に拡散して固溶体を形成するに十分な期間加熱する段階と、そして

複合体物品を追加的な拡散が実質上起こらない温度までマトリックス中に第 2 層の形成を実質上防止するよう選択された速度で冷却する段階とを包含し、

冷却された物品のマトリックスが第 2 層を実質上含まずそして被覆前のマトリックスの抵抗率より高い抵抗率を有することを特徴とする酸化物超電導体を製造する方法。

【請求項 2 2】 加熱温度が第 2 相の形成が該加熱温度において進行しないように更に選択される請求項 2 1 の方法。

【請求項 2 3】 溶質元素が加熱温度において 0.1 気圧未満の蒸気圧を有する請求項 2 1 の方法。

【請求項 2 4】 溶質元素が銀と室温において熱力学的に安定である第 2 相を形成することができそして冷却が該第 2 相の形成が反応力学的に実質上防止されるに充分急速である請求項 2 1 の方法。

【請求項 2 5】 溶質が 550℃未満の温度で少なくとも $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ の銀中での拡散率を有する点において更に特性づけられる請求項 2 1 の方法。

【請求項 2 6】 複合体が加熱温度に 20 時間を超えない期間維持される請求項 2 1 の方法。

【請求項 2 7】 溶質がガリウム、錫、カドミウム、亜鉛、インジウム及びアンチモンから成る群から選択される金属である請求項 2 1 の方法。

【請求項 2 8】 溶質がガリウムである請求項 2 1 の方法。

【請求項 2 9】 物品が約 380～520℃の範囲の温度に加熱される請求項 2 8 の方法。

【請求項 3 0】 固溶体におけるガリウムの濃度が 2～18 at m% の範囲にある請求項 2 8 の方法。

【請求項 3 1】 酸化物超電導体部材が所望の超電導体相を含む請求項 2 1 の方法。

【請求項 3 2】 冷却段階及び加熱段階の少なくとも一方が 1℃/分を超える速度で実施される請求項 2 1 の方法。

【請求項 3 3】 冷却段階及び加熱段階の少なくとも一方が 10℃/分を超

える速度で実施される請求項 21 の方法。

【請求項 34】 冷却段階及び加熱段階の少なくとも一方が $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ を超える速度で実施される請求項 21 の方法。

【請求項 35】 冷却速度が有意量の第 2 相を形成するに充分第 2 相の形成を増進する温度範囲においての滞留を防止するに充分急速である請求項 21 の方法。

【請求項 36】 金属被覆が化学的蒸着、物理的蒸着、浸漬被覆、ロール被覆、グラビアロール被覆、ドクターブレード被覆、スタンピング、スパッタリング、電気化学的付着、レーザアブレーション、及びプラズマ溶射のいずれかにより超電導体物品に被覆される請求項 21 の方法。

【請求項 37】 金属被覆が浸漬被覆により超電導体物品に被覆される請求項 21 の方法。

【請求項 38】 金属被覆がロール被覆により超電導体物品に被覆される請求項 21 の方法。

【請求項 39】 銀含有マトリックス内に酸化物超電導体部材を含む物品において最終酸化物超電導体相の形成後、

酸化物超電導体物品を銀に富む固溶体を形成しうる溶質を含有し、銀含有マトリックス中への溶質元素の拡散を増進し且つ 1 気圧における溶質元素の沸点より低い昇温環境に曝する段階と、

酸化物超電導体物品を前記環境において溶質がマトリックス中に拡散して銀に富む固溶体を形成するに十分な期間維持する段階と、そして

複合体物品を追加的な拡散が実質上起こらない温度までマトリックス中に第 2 層の形成を実質上防止するよう選択された速度で冷却する段階とを包含し、

冷却された物品のマトリックスが第 2 相を実質上含まずそして昇温環境への暴露前のマトリックスの抵抗率より高い抵抗率を有することを特徴とする高い抵抗率のシースを有する酸化物超電導体物品を製造する方法。

【請求項 40】 溶質元素が銀と室温において熱力学的に安定である第 2 相を形成することができそして冷却が該第 2 相の形成が反応速度論的に実質上防止

されるに充分急速である請求項39の方法。

【請求項41】 溶質元素を含む環境が550℃未満の温度に保持される請求項39の方法。

【請求項42】 冷却が1℃/分を超える速度で実施される請求項39の方法。

【請求項43】 冷却が10℃/分を超える速度で実施される請求項39の方法。

【請求項44】 冷却が20℃/分を超える速度で実施される請求項39の方法。

【請求項45】 環境が溶質元素を含む液体金属浴から成る請求項39の方法。

【請求項46】 環境が溶質元素を含む蒸気相から成る請求項39の方法。

【請求項47】 溶質元素がガリウム、錫、カドミウム、亜鉛、インジウム及びアンチモンから成る群から選択される請求項39の方法。

【請求項48】 銀含有マトリックス内に酸化物超電導体部材を含む物品において最終酸化物超電導体相の形成後、

酸化物超電導体物品を銀含有マトリックスの抵抗率より高い抵抗率を有する銀に富む固溶体の形成を増進しそしてそして第2相の形成に好ましくない条件下の選択された温度及び圧力における環境であって、選択された圧力において選択された温度を超える沸点を有する、銀に富む固溶体を形成することのできる溶質元素を含む環境に曝する段階と、

酸化物超電導体物品を前記環境中で銀に富む固溶体を形成するに十分な時間維持する段階と、

温度、圧力及び溶質の分圧或いはその組み合わせから成る群から選択される環境パラメータをマトリックス中への溶質の実質的な拡散が起こる環境を創出しマトリックス中での第2相の形成を実質上抑制する選択された速度に調節する段階と

を包含する高いシース抵抗率を有する酸化物超電導体物品を製造する方法。

【請求項49】 ガリウムで超電導体複合体を被覆する方法であって、

電極及び金属及び酸化物超電導体をガリウム含有電解質浴に浸漬する段階と、
電極及び複合体に複合体の表面にガリウムを付着するべく電位差を印加する段階と
を包含するガリウムで超電導体複合体を被覆する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本出願は、1998年2月10日付け米国仮特許出願第60/074, 258号の権益と優先権を主張する。この出願はここに言及することにより本明細書の一部となす。

【0002】

(発明の分野)

本発明は、高いシース抵抗を有する酸化物超電導体複合体に関するものである。

【0003】

(発明の背景)

酸化物超電導ワイヤ及びケーブルは代表的に、金属マトリックス内の多数の超伝導材料フィラメントから成り、金属マトリックスがフィラメント同士を隔離しまたフィラメントを周囲環境から隔離している。マトリックスは代表的に非超電導性の金属である。銀及びその合金が、銀が延性であり、酸化物超電導滞在量に対して化学的に中性性であり、そして酸素に対して比較的透過性であるから、特に選択されるマトリックス金属を表す。

【0004】

酸化物超電導体の開発における最近の進展は、電力伝送ケーブル、欠陥電流制限器、公共インダクタ、モータ及び発電器のような用途においてそれらの有用性を実証した。しかし、最適の性能を得るためには、これら用途の多くは使用（即ち極低温）温度において純銀におけるよりはるかに高いマトリックス抵抗を必要とする。純銀は、80 Kにおいて約 $0.2 \sim 0.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗率を有しそしてこの値は温度が4 Kまで低下するにつれ何分の1にも減少する。ここで使用する用語として、抵抗率はワイヤを流れる電流を測定しそして式

$$\rho = VA / Ix \quad (1)$$

（ここで、 ρ は抵抗率を表し、 V はワイヤ長さ x について測定した電圧を表し、 A はワイヤの断面積を表し、そして I は電流を表す。）

を適用することにより決定されるものとしてのバルク抵抗率として定義される。

【0005】

高い抵抗率のシースを具備する酸化物超電導体の作製と関連する多くの技術的困難さが存在する。例えば、高い抵抗率のシースの形成と関連する処理段階は、酸化物超電導体の処理と相容れない。特に、酸化物超電導体相を形成するのに使用される高温条件下では、シー스에高い抵抗を付与しやすいシース成分の多くは酸化物超電導体と反応しそしてそれを毒する。加えて、酸化物超電導体及びシース金属と化学的に適合する金属は代表的に非常に電導性である。

【0006】

マトリックス抵抗を増大する一つの方策は、金属マトリックス中に微細な酸化物粒子を導入して分散酸化物／マトリックス金属合金（酸化物分散強化（oxide-dispersion strengthened）或いはODS銀）を形成することから成る。しかし、これは、マトリックスのバルク抵抗率を十分に増大するためには比較的大きな容積分率の酸化物相を必要とする。こうした方策は、マトリックス金属の酸化物含有率における増加がその脆性を増加するから、制約を受ける。従って、容認しうる機械的性質を有するマトリックスを維持したままでは、抵抗率の例えば $1 - 2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ というごく程々の増加しか可能ではない。通常のコイル形成及び巻き線作業においてクラックが入らないようにするためには、マトリックスは少なくとも0.5%の引張破壊歪みを具備せねばならない。1%を超える高い破壊歪みが超電導体複合体の実用的な取り扱いには好ましい。加えて、ODS銀において使用される酸化物析出物はしばしば酸化物超電導体と有害に反応しそして複合体の超電導性質を劣化する傾向がある。

【0007】

また別の方策においては、シースの抵抗率を高めるために複合体の作製に先立って或る種の金属がシース金属と合金化される。多くの金属種が金属シースと容易に合金化されそしてそこに組み込まれるが、この方法は、溶質金属が酸化物超電導体の高温処理中存在することを必要とする。残念ながら、抵抗率を著しく増大する既知の低価格溶質は代表的に超電導体を毒するか、或いは自身がこれら処理条件下で酸化を受ける。

【0008】

Shiga 等（米国特許第 5, 296, 456 号）は、酸化物超電導体を被覆する金属シースに様々の金属を合金化してシースに高電導度（低抵抗率）及び低電導度（高抵抗率）領域を得ることを開示する。以下に詳しく論議されるように、Shiga 等により開示された金属の大半は、電気抵抗を増大するためには有効ではない。更に、マトリックスの総抵抗を増大するのに非常に有効である多くの金属は、それらがマトリックス金属内に例えば金属間化合物のような第 2 相を容易に形成する傾向があるから、金属シースとの合金化に良い候補ではない。

【0009】

先行技術の制限により、適度に高い抵抗率と良好な超電導性質を組み合わせたシース付き酸化物超電導体複合体への要望がなお残っている。

【0010】

（発明の概要）

本発明の目的は、高いシース抵抗率、そして特には高いバルクシース抵抗率を有する酸化物超電導体複合体を提供することである。

【0011】

本発明のまた別の目的は、製品の電氣的性質に有害な影響なく高い抵抗率のシースを得る方法を提供することである。

【0012】

本発明のまた別の目的は、高いシース抵抗率を有する酸化物超電導体複合体を製造する方法であって、複合体の連続若しくは大量処理に適応しうる方法を提供することである。

【0013】

本発明のまた別の目的は、本発明の高抵抗率シースにおいて使用のための、適当な抵抗率及び酸化物超電導体との適合性を有する材料を見出すことである。

【0014】

一様相において、本発明は、銀含有マトリックス内に一つ以上の酸化物超電導部材を含む複合酸化物超電導体物品にを包含する。マトリックスは、少なくとも $3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 、好ましくは $5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ を超える、そしてもっとも好ましくは $5 - 25 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲の抵抗率を有する。マトリックスは、1 気圧において 3

80℃より低い沸点を有する金属元素を全く含まない。マトリックスは更に、少なくとも0.5%そして好ましくは少なくとも1%の引張破壊歪みを有する。マトリックスはまた、少なくとも0.5%の、好ましくは少なくとも1%の曲げ破壊歪みを有する。マトリックスは、銀と銀以外のガリウム、錫、カドミウム、亜鉛、インジウム、或いはアンチモンのような一種以上の他の種金属との銀に富む固溶体から構成しうる。溶質元素は550℃未満の温度において20時間未満内に銀マトリックス中に拡散し得るようにそして／又は少なくとも $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ の550℃未満での銀中での拡散率を有するように選択されうる。溶質元素は、マトリックス組成の少なくとも2atm%、好ましくは少なくとも4atm%、好ましくは4-50atm%そしてもっとも好ましくは4-18atm%において存在しうる。マトリックス材料は、50 μm 未満の、好ましくは0.1-15 μm の範囲の粒寸を有する、微細粒となし得る。酸化物超電導体部材は、好ましくはBSCCO2223相、BSCCO2212相或いはYBCO群の一部材から構成しえ、そして少なくとも70Kの臨界温度を有するものとなし得る。超電導体物品の工業用の電流密度は、90K以下の温度において少なくとも3,000A/ cm^2 であり得る(1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ 規準により測定したものとして)。

【0015】

また別の様相において、本発明は、酸化物超電導体を調製する方法を含む。本方法は、銀含有マトリックス内に少なくとも一つの酸化物超電導体部材を含む物品の形成後、物品を銀に富む固溶体を形成しうる溶質で被覆する段階と、被覆された物品を溶質がマトリックス中に拡散して固溶体を形成することを可能ならしめるに十分な期間加熱する段階と、そして物品を追加的な拡散が実質上起こらない温度まで冷却する段階とを包含する。加熱段階は、1気圧における溶質の沸点より低い温度で、好ましくは溶質の蒸気圧が0.1気圧以下であるような温度において実施される。溶質元素は、銀と熱力学的に安定な第2相を保持する材料形から選択し得そしてこの相の形成を防止するに充分急速に冷却されうる。物品は、化学的蒸着、物理的蒸着、浸漬被覆、ロール被覆、グラビアロール印刷、ドクターブレード被覆、スタンピング、スパッタリング、電気化学的付着、レーザアブレーション、及びプラズマ溶射を含めて多数の方法のいずれでも被覆されうる

。溶質は、ガリウム、錫、カドミウム、亜鉛、インジウム、或いはアンチモンのような金属となしえ、そして550℃より低い温度で少なくとも $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ の銀中での拡散率を有するように選択されうる。もし溶質がガリウムであるなら、これは3-18atm%の範囲内の濃度を有しうる。加熱温度は、第2相の形成が進行しないような、例えば溶質がガリウムであるとき380-520℃の範囲において選択される。加熱及び冷却段階は、溶質に富む第2相の形成が抑制されるに十分に急速に達成される。複合体は加熱温度において20時間以下の期間保持されうる。物品の超電導部材は所望の最終超電導相を含みうる。

【0016】

また別の様相において、本発明は、高いシース抵抗率を有する酸化物超電導体物品を調製する方法を包含する。本方法は、銀含有マトリックス内に少なくとも一つの酸化物超電導体部材を含む物品の形成後、物品を銀に富む固溶体を形成しうる一種以上の溶質元素を含む環境にマトリックス中への溶質の拡散に都合の良い高温その他の条件において曝す段階と、物品をそうした拡散が起こるに十分な期間該環境に保持する段階とを含む。上昇された温度は、1気圧において溶質元素の沸点未満である。本方法は更に、複合体物品を追加的な拡散が起こらない温度にまで冷却する段階を含む。溶質元素は、銀と熱力学的に安定な第2相を保持する材料形から選択し得そしてこの相の形成を防止するに充分急速に冷却されうる。環境は550℃未満の温度に保持し得そして冷却は少なくとも $1^\circ\text{C}/\text{分}$ 、好ましくは少なくとも $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、より好ましくは少なくとも $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で実施されうる。環境は、溶質元素を含有する液体金属浴或いは蒸気相から構成しうる。溶質元素は、ガリウム、錫、カドミウム、亜鉛、インジウム、或いはアンチモンのような金属となしうる。

【0017】

また別の様相において、本発明は、高いシース抵抗率を有する酸化物超電導体を調製する方法を包含する。本方法は、銀含有シース内に酸化物超電導体部材を含む物品の形成後、物品を増大した抵抗率を有する銀に富む固溶体を形成しうるそして第2相の形成に好ましくない環境に曝す段階を含む。この環境は、その沸点が与えられた圧力において所定の温度を超えるようなそして銀に富む固溶体

を形成することのできる溶質元素を含む。物品は固溶体を形成するに十分な時間環境に曝されそして後環境はマトリックス中への溶質の拡散が実質上抑制されるような条件に調節される。環境は、温度、圧力及び溶質の分圧或いはその組み合わせを変更することにより変更されうる。環境の変化速度は、マトリックス中での第2相の形成が実質上抑制されるよう選択される。

【0018】

また別の様相において、本発明は、超電導複合体の表面に、ガリウム含有電解質中の複合体及び電極に電位を印加することによりガリウムを電気メッキする方法を提供する。

【0019】

ここで使用するものとして、用語「銀に富む固溶体」とは、50 at m% (原子%) を超える銀、好ましくは75 at m% を超える銀、もっとも好ましくは82 at m% (原子%) を超える銀を有する組成を意味する。

【0020】

ここで使用するものとして、用語「第2相」とは、所望の抵抗率増進銀富化相とは化学的に区別される、超電導相以外の、溶質元素を含む相を意味する。一般的な第2相は、金属間化合物である。そうした組成物は、対応する固溶体に比較して破壊歪みの減少により特徴づけられる。これらはまた、マトリックス金属への溶質金属の追加的な拡散への障壁を提供する。

【0021】

別様の断りがない限り、「抵抗率」は、ワイヤ軸線に沿ってマトリックス材料の多数の竜を横切って測定される、マトリックスのバルク抵抗を意味する。

【0022】

ここで使用するものとして、用語「反応条件」とは、酸化物超電導体と溶質元素との反応のための、或いは酸化物超電導体の電氣的性質の有意な劣化のための好ましい動的条件を創出するに十分な条件を意味する。

【0023】

ここで使用するものとして、用語「工業用臨界電流密度」とは、超電導複合体の超電導部材の合計臨界電流を超電導酸化物フィラメント及び銀に富むマトリッ

クスを含め複合体全体の断面積で割った値を意味する。この量は J_e により表される。

【0024】

(発明の詳細な記述)

本発明の複合体は、例えば複合体がその意図する作動電流水準を超える電流に対して高い抵抗率を示すような電流制限器においての使用のために好適である。シース（外装体）の抵抗率を増加することにより、複合体ワイヤは、増大せる電圧が印可された場合でも超電導体の臨界電流を超える有意な過剰な電流を搬送し得ない。金属シース内に包被される一本以上の酸化物フィラメントを含む通常の超電導複合体においては、シース材料及び超電導体は並列回路を構成する。電流が超伝導要素の臨界電流搬送容量を超えて電流を推進する水準まで増加されるとき、その抵抗は高い水準（ $25 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ を超える）まで急激に増大される。過剰の電流はその後シース材料を通して流れる。この過剰の電流を制限するために、シースは高い抵抗率を有することが所望される。

【0025】

本発明の一樣相において、マトリックス内で高いバルク抵抗率を有する酸化物超電導体物品が提供される。マトリックスの総バルク抵抗率は、 $T \leq T_c$ において $3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ を超えそして代表的に $5 - 25 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にある。これは従来報告された酸化物超電導体複合体のバルク抵抗率を上回っての著しい増加を表す。

【0026】

マトリックス抵抗率は、マトリックス金属と少なくとも一種の溶質元素との固溶体の形成により得られる。溶質は望ましくは、程々の量において添加されるとき銀の抵抗率における大きな増加をもたらす一種以上の元素から成る。

【0027】

マトリックスのバルク抵抗率が十分に増大される限り、溶質がマトリックス内に一樣に分布されることは必要でない。例えば、溶質は粒界の近傍に局在化されそして金属中に低抵抗材料の相互連結行路が存在する限り、抵抗率における実質的な増加をまだなお提供する。

【0028】

適当な合金化元素がマトリックスのバルク抵抗率が増加するようマトリックスに抵抗率を付与することができる。合金抵抗に最大限の影響を有する元素が一般的にはもっとも好ましい。しかしながら、適当な元素は銀中での高い拡散率と低温で銀との固溶体形成能を示す。特に、溶質が600℃より低い融点、好ましくは200℃より低い融点を持つことが所望される。低融点金属は、(以下に論議されるように) 酸化物超電導体の相組成に影響を与える温度より十分に低い温度で容易に適用されうる。しかしながら、1気圧における溶質の沸点が処理温度を超えることがまた所望される。これは液体の取り扱いが蒸気の取り扱いよりはるかに簡単であるからである。例示目的のみで述べるなら、程々の条件下で銀と高い抵抗率の固溶体合金を形成するものと予想される適当な溶質金属は、錫(Sn)、ガリウム(Ga)、カドミウム(Cd)、亜鉛(Zn)、インジウム(In)、及びアンチモン(Sb)並びにその合金である。一種以上の溶質元素が使用できる。

【0029】

上に論議したように、Shiga等は、渦電流によるAC損失を減じそしてワイヤの熱伝導率を減じるためにHTS/金属複合体において高抵抗表面層を生成する方法を開示した。Shiga等は、ワイヤの金属領域全体を通しての電導率の減少には関心がなく、薄い表面層内にのみ関心を有した。従って、Shiga等の技術にとっては、銀中での高い拡散率は本発明に対してより重要性が少なく、従って異なった処理条件及び好ましい金属組み合わせが推奨される。

【0030】

本発明の実施のために、マトリックスは好ましくは、特に溶質の主たる拡散行路が結晶粒界を経由する場合には細粒組織を有する。マトリックスの結晶粒寸法が小さいほど、マトリックス内の抵抗付与溶質の注入のために得られる界面面積は大きくなる。本発明の目的のためには、微細粒とは、50μm未満の、好ましくは0.1~15μmの範囲にある結晶粒寸法を意味する。こうした粒寸は、例えば微細な酸化物粒子のような少量の粒界拘束(pinning)相の添加により実現されうる。マトリックスは銀若しくは銀合金であり得る。銀は、その酸化への不活

性及び酸化物超電導体に対する代表的な形成温度での酸化物超電導体に対する不活性、更にはその成形能によりマトリックスとして特に好適である。所望の超電導相の形成前に添加される合金化元素は好ましくは、酸化及び形成温度での酸化物超電導体への不活性さを分担する。

【0031】

純金属乃原子半径とは著しく異なった原子半径を有する溶質の添加は通常、材料の格子パラメータを変更し、それによりそれを歪ませるという作用を有する。歪みが複合体系の一成分に導入されるとき、残留応力及び歪みが生じる。銀／超電導体複合体の場合には、こうした応力及び歪みは、作動温度（例えば77K）への冷却に際して脆い超電導体相に欠陥を導入する恐れがある。この作用は短い長さのワイヤに対してもっとも顕著であることが見出された。この作用は、モノフィラメントテープの機械的な安定化により軽減若しくは排除されうる。機械的な安定化方法は、拡散段階後、テープを一側面若しくは両側面において合成の機械的支持体に貼着することと関与する。貼着は、例えば半田付けにより若しくはエポキシその他の既知の接着剤による接合によりなされうる。適当な支持体はステンレス鋼若しくはガラス繊維プレートを含む。

【0032】

本発明は、任意の所望される酸化物超電導体若しくはその先駆物質を使用して実施されうる。用語「所望される酸化物超電導体」とは、最終製品において最終的使用を意図する酸化物超電導体を意味する。代表的に、所望の酸化物超電導体は、高い臨界温度或いは臨界電流密度のようなその優れた電氣的性質に対して選択される。所望の酸化物超電導体は代表的に、例えばBSCCO系列におけるBSCCO2223相若しくはBSCCO2212相のような、優れた電氣的性質を示す超電導性酸化物系列の一部材である。「先駆物質」とは、適当な熱処理の適用に際して酸化物超電導体に変換されうる任意の材料を意味する。先駆物質は、元素、金属塩、酸化物、亜酸化物、所望の酸化物超電導体への中間段階にある酸化物超電導体、或いは所望の酸化物超電導体の安定性領域で反応されるとき目的とする超電導体を生成する他の種化合物を含みうる。例えば、YBCO系列の酸化物超電導体に対しては、銅、イットリウム、及びバリウム乃元素、塩、若し

くは酸化物が含まれ、BSCCO系列の酸化物超電導体に対しては、銅、ビスマス、ストロンチウム、及びカルシウム、随意的に鉛乃元素若しくは酸化物が含まれ、タリウム(TBSCCO)系列の酸化物超電導体に対しては銅、タリウム、カルシウム、及びバリウム或いはストロンチウムそして随意的にビスマス及び鉛の元素、塩、若しくは酸化物が含まれ、水銀(HBSCCO)系列の酸化物超電導体に対しては銅、水銀、カルシウム、バリウム、或いはストロンチウムそして随意的にビスマス及び鉛乃元素面若しくは酸化物が含まれる。YBCO系列の酸化物超電導体は、バリウム、銅、並びにイットリウム、ランタン、ネオジム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、及びルテチウムから成る群から選択される希土類元素を含む型式の酸化物超電導体のすべてを含むものとして考慮される。「所望の酸化物超電導体への中間段階にある酸化物超電導体中間物」とは、所望の酸化物超電導体に変換されうる任意の酸化物超電導体を意味する。中間物の形成は、所望の超電導酸化物により同等に具備されているとは限らない、望ましいプロセス処理性質、例えばテキスチャ形成に順応しうる雲母状の組織を活用するために所望されよう。先駆物質は、酸化物超電導体を形成するに十分な量において含められる。幾つかの具体例において、先駆物質粉末が実質上化学量論比において提供されうる。別の場合には、所望の超電導複合体を形成するのに使用される処理条件に対処するよう化学量論の過剰若しくは欠乏の先駆物質が存在し得よう。タリウム添加、限定されるものでないが上に挙げた随意的物質を含むドーブ物質の添加、所望される超電導酸化物の先駆物質における比率その他の変更は斯界で周知のものであり、本発明の範囲に含まれる。

【0033】

3層の、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 或いは $[\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y]_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($0 < y < 0.5$) のようなBSCCO系列の超電導体(BSCCO2223)の一部材の3層の高 T_c 相が本発明の作動に対してもっとも好ましい所望の超電導酸化物である。BSCCO2223を含む複合体が十分にテキスチャ形成されたとき長い長さにわたって優れた機械的及び電氣的性能に対する潜在性を示した。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ 及び $[\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y]_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (0

$y < 0.5$) (BSCCO2212) もまた本発明の実施に好ましい材料である。

【0034】

本発明の高抵抗率マトリックス複合体の作製の代表的方法は、十分に焼結された酸化物超電導体複合体への加工処理後複合体に溶質組成の相を被覆し続いて溶質をマトリックス中に拡散して固溶体を形成することと関与する。溶質は好ましくはマトリックス中に結晶粒界に沿って拡散し、これはマトリックスバルク中への溶質の容易な進入等を促進する。しかし、複合体の性質に悪影響を与えない温度において容認しうる輸送速度が実現されうる限り、主たる輸送機構がバルク拡散であるような溶質もまた本発明の実施に適當である。

【0035】

溶質が粒界拡散によって進行する程度は、部分的に、化学的なシステム、即ちマトリックス及び拡散元素の組成並びにプロセス条件により決定される。粒界及びバルク拡散速度は温度が高いほど増大するが、粒界拡散は代表的に、低めの温度において支配的である。Reed-Hill, 等 Physical Metallurgy Principles, PWS-KENT 1992年版 (12章) を含めて多くの材料科学のテキストに拡散行路並びに代表的な高温及び低温挙動についての情報を見出すことができる。

【0036】

多くの溶質元素は、反応性条件下で存在するとき、超電導酸化物を劣化する。従って、溶質元素がマトリックス中に存在するときそうした条件が回避されることが所望される。これは、合金化マトリックスが酸化物超電導体より先に形成される場合には、酸化物超電導体を形成する条件が必然的に反応性条件と重なるから困難である。従って、高い抵抗率成分は好ましくは低温においてそして反応性条件野本での追加的な処理がもはや起こらないような超電導性複合体の作製時点で導入される。

【0037】

まとめとして、高い抵抗率成分をマトリックス中に酸化物超電導体が形成された後—ここでは後処理段階と呼ぶ—導入することが所望される。ここで使用されるものとしての用語「後処理段階」とは、所望の酸化物超電導体を得るため

の処理が完了した後実施されるプロセス過程を意味する。こうして処理された、酸化物超電導体は、その意図する用途に対して必要とされる電氣的性質、例えば適正な組成、酸化物粒形態及び配列特性、臨界遷移温度及び電流搬送能のすべてを具備する。後処理段階は望ましくは、複合体の超電導性質の劣化を防止するために低温において実施される。後処理段階は、周囲温度から600℃までの範囲の温度において、実施でき、そして好ましくは550℃以下であるが酸化物超電導体の劣化を防止するためにマトリックス内での溶質の急速な拡散を保証するに十分な高い温度において実施されうる。

【0038】

合金化プロセスは溶質の存在において酸化物超電導体複合体を加熱することにより達成することができる。溶質が高い蒸気圧を有する蒸気若しくは液体の形態で存在するとき、一般的に、複合体を溶質の損失を回避するために圧力容器若しくは類似の密閉環境に保持する必要があることが見出された。この制限は、大量の材料の処理に際して過酷な制約を課し、そして連続的な処理を非実用的に或いは不可能とさえしよう。

【0039】

合金化プロセスは、溶質組成物を酸化物超電導体複合体の外面に置きそして加熱して溶質をマトリックス中に拡散させることにより達成しうる。溶質は、制限されるわけではないが、化学的蒸着、物理的蒸着、浸漬被覆、ロール被覆、グラビアロール印刷、スタンピング、スパッタリング、電気化学的付着、複合対外面への粉末のドクターブレード形成、複合体表面へのスラリーペーストの被覆と続いてのベーキング処理、レーザアブレーション及びプラズマ溶射を含めて任意の従来方法により付着されうる。これら及びその他の被覆技術についての記述は、Cohen等「Modern Coating and Drying Technology」, VCH(1992)並びにSchweizer等「Liquid Film Coating」 Chapman-hall(1997)に見ることができる。溶質金属を被覆する幾つかの好ましい方法は、以下に詳しく述べるように、ロール被覆方法及びメニスカス／重力制御浸漬被覆方法である。粒界を進行しやすい元素に対しては、粒界拡散がバルク拡散より低温において容易に達成されるから、本方法は、これら元素が溶質金属として使用されるとき低温において実施でき、それに

より超電導性質が劣化される可能性を最少限とする。

【0040】

マトリックス中に脆い金属間化合物相の形成を最少限としつつマトリックスへの溶質の拡散を達成することが所望される。これは、これら相が有意量において存在するなら、超電導複合体の破壊歪みを実質上減少する傾向があるからである。幾つかの溶質金属に対しては、これは低温において銀マトリックスをある量の溶質金属で被覆しそして後超電導複合体を選択された拡散温度に加熱することにより達成される。複合体はこの温度に溶質金属を銀マトリックス中に拡散せしめるに十分な期間保持されそして後複合体は低温に戻して冷却される。このプロセスの機構の理解のために、本発明者らは、銀-ガリウム合金の特定のケースについて熱力学及び反応論を調査した。

【0041】

銀-ガリウム相図の一部が図1に示される。相図の銀に富む領域において高温 β 相及び低温 β' 相の2種の金属間相が存在することがわかる。斜線領域10が銀中ガリウムの単独相固溶体が存在する温度及び組成の好ましい範囲を示す。

【0042】

純ガリウム及び純銀が接触状態に置かれそして徐々に加熱されるとき、ガリウムは30℃において溶融しそして主として粒界に沿って銀中に拡散し始める。界面近くの銀の領域はガリウムに富むようになりそしてバルクへのガリウムの拡散が比較的遅いため金属間化合物 β' が生じる。同金属が接触状態に置かれそして急速に加熱されるとき、銀中へのガリウムの輸送は急速で、そしてガリウムの量が銀の量に対して少ないとき（例えば約18atm%未満）、ガリウムのすべては銀中に拡散しそして安定して固溶状態に保持される。もし、金属がその後徐冷されるなら、 β' が核生成しそして線12が相図において交差する時成長する。もし金属がガリウムが可動である温度以下に急冷されるとき、この核生成は抑制され、従って金属は銀中ガリウム固溶体から実質上成るものとして留まる。たとえば一部の β' 相が核生成されても、その成長は約150℃未満の温度では十分に低いので、金属間化合物相の容積分率は少ないままでありそして金属間化合物析出物は良く分散している。

【0043】

相図における斜線領域10、即ち380～550℃の温度範囲及び2～18atm%ガリウムの組成範囲は、本発明の実施に好ましいことが見出された領域を示す。BSCCO2223相はガリウムが0.02～0.2mm銀マトリックスを通して一様に拡散するに必要な保持時間この範囲の温度により実質上悪影響を受けないことが判明した。錫、カドミウム、亜鉛、インジウム、及びアンチモンのような、こうした銀に富む固溶体相を有するその他の底融点金属に対しても適当なプロセス条件が存在すると予想される。従って、これら金属も本発明の実施に適当である。

【0044】

銀シースの表面へのガリウムのような液体金属の再現性のある量を被覆する一つの方法はロール被覆である。様々のロール被覆技術が存在する。一般に、それらは、制御された量の液体をローラに被覆し、結局はシースの表面に液体を被覆することを包含する。ローラに被覆される液体の量は、例えば部分的に液体被覆浴中に浸漬されそして精確な量の液体が主ロールに被覆されるように主ロールから制御された短い距離に保持されるアプリータロールの使用により制御される。被覆される液体の量を制御する他の方法としては、ファウンティン式の被覆、ガスナイフによる薄層化、ドクターブレードによる被覆を挙げることができる。これら及び他のロール被覆技術は斯界で知られておりそしてアメリカグラビア協会により頒布された「Gravure: Process and Technology」に詳しく論議されている(1991)。

【0045】

ガリウムのような液体金属を再現性のある量において銀シースの表面に被覆するまた別の方法は、メニスカス/重力制御浸漬被覆である。この方法において、複合体超電導体ワイヤ或いはテープが液体金属浴に浸漬されそして一定速度において浴から引き上げられる。この方法は、ワイヤ上に一様な液体金属の被覆を付着させ、その厚さは液体金属の表面エネルギー及び密度並びにワイヤの引き上げ速度の関数である。銀上へのガリウムの一様なそして再現性のある被覆を形成するためには一様な表面エネルギーを与えるよう銀シースを清浄にすることが望ま

しいことが見出された。適当であると見出された一つの方法は、CITRANOX、アニオン性液体洗浄剤の浴中でシースをまず超音波洗浄しそして後蒸留水浴中で洗浄することと関与する。

【0046】

銀シースの表面にガリウムその他の液体金属の再現性のある量を被覆するまた別の方法は、ウェーブ被覆と続いてのガスナイフを使用しての薄肉化である。この技術においては、超電導複合体ワイヤ若しくはテープは、液体金属の「ウェーブ（波）」により満たされた室を通されそして熔融金属の厚い被覆を受け取る。その後、過剰の金属はテープ表面から上方及び下方ノズルからの不活性ガスの噴流により削除され、薄いそして一様な層を残す。ノズルを流出するガスは、任意の望ましい組成を有しうる；ガリウムのウェーブ被覆ガスナイフ削除のための好ましい組成物は、Cu除去アルゴン、窒素、ヘリウム、若しくは二酸化炭素である。最終被覆の厚さは、（少なくとも）液体金属の組成及び被覆温度、ガス噴流の温度、組成及び速度並びにワイヤ若しくはテープの初期被覆速度の関数である。一つの好ましい具体例において、ワイヤ若しくはテープは、装置出口において巻き取られる前に液体金属を凝固させるように冷却されうる。別様には、ワイヤ若しくはテープは、超電導複合体のマトリックス中への液体金属を拡散するべく急速加熱のために炉に直接通入されうる。

【0047】

シース表面にガリウムその他の金属を付着するためのまた別の方法は、電気メッキである。ガリウムをブラシメッキする方法は米国特許第4, 521, 328号に記載されている。本発明者はまた、水酸化ナトリウム乃至水酸化カリウムのような苛性溶液中20～130 g/lの濃度に溶解されたガリウムを使用するガリウムメッキ浸漬方法を考案した。可能なガリウム源として、 Ga_2O_3 、 $Ga(OH)_3$ 、 $GaCl_3$ 、 Ga_2O 、 $Ga_2(SO_4)_3$ 、及び $Ga(NO_3)_3$ を挙げることができる。DCメッキセルは、カソードとしてHTS複合体をそしてアノードとしてセルを毒さない任意の材料を使用して、 $1 A/cm^2$ のオーダの電流密度で操作される。白金、ニッケル、タングステン、ガリウム、及びステンレス鋼から作製されたアノードが成功裡に使用された。このメッキ方法については例5

において更に記載する。

【0048】

ガリウムのような幾種かの金属に対しては、液体被覆テープ（上述した方法のいずれかにより被覆された）を金属がテープの表面において銀と金属間化合物相を形成することを可能ならしめる比較的低温の焼鈍（アニール）に曝することが追加的な操作を容易ならしめよう。

【0049】

本発明のまた別の具体例において、被覆及び拡散段階は、超電導複合体を所望の拡散温度における溶質に富む環境、例えば450℃におけるガリウム又はガリウム／銀浴に置くことにより組み合わせることができる。

【0050】

長尺の被覆超電導複合体テープは、被覆テープとステンレス鋼テープとをリールに同時巻きしてパンケーキコイルを形成することによりバッチプロセスにおいて焼鈍されうる。パンケーキコイルはその後、炉内で平坦に置かれそして拡散熱処理される。ステンレス鋼及び処理複合体は、熱処理後容易に巻きほどかれそして分離され、そしてステンレス鋼テープは再使用若しくは処分されうる。熱処理はまた、被覆テープをマンドレル（例えばアルミニウム製マンドレル）上に巻き付けることによっても実施されうる。テープは、単一層で巻かれうるし、或いは多数層を処理するのに分離剤が使用されうる。

【0051】

高抵抗率の電導体の多数の長さのものをを使用する場合のような幾つかの用途に対して、多数の長さのものに対するシス抵抗率の変動が最少限であることが重要となろう。本発明は、実現のためのプロセス制御段階を含んでいる。この技術において、複合体超電導テープは、わずか過剰のガリウムで被覆されそしてシス抵抗率は拡散熱処理中直接測定される。抵抗率が選択された値に達するとき、炉は熱処理を停止するためオフに切り替えられる。或程度の追加的な拡散が冷却中おそらく起こるのであろうが、このシステムは抵抗率におけるバッチ毎の変動を著しく減じる。

【0052】

(例)

例 1 - Ga - Ag 合金マトリックス

純銀シースされたモノフィラメント BSCCO2223 複合体テープを、チューブ内標準酸化物粉末填入プロセスにより作製した。最終焼結段階後、臨界ワイヤ電流は 77 K において約 16 A ($1 \mu\text{V}/\text{cm}$ 規準) であった。10 個の、15 cm 長さ部分にその後、約 40 °C における熔融 Ga 中にラテックス手袋をした指を浸漬することにより手作業で被覆し、続いて手袋をした指上で Ga プールの Ag テープ表面上に指間でテープを僅かに圧縮しながら前後に払拭した。中央帯域 (約 3 インチ長さ) を各テープから切断しそして計量した。既知の酸化物充填係数及び外部テープ寸法から、銀シース重量に対する付着 Ga 重量% を計算することができる。平均重量増加は 11.23 % であった。サンプルは Cu 除去アルゴン中で 480 °C において 2 及び 4 時間のベーキングを受け、続いて I_c 及び抵抗率を測定した。2 及び 4 時間ベーキングは共にマトリックスの抵抗率を増加したが、4 時間のベーキングはまた、超電導ワイヤに対する I_c 最終 / I_c 初期の低い値からわかるように超電導ワイヤの過剰の劣化をもたらした。

【0053】

【表 1】

温度 (°C)	時間 (hr)	77 K における 抵抗率 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	I_c (A)	I_c 最終 / I_c 初期
480	2	6	13.6	0.85
			13.9	0.87
480	4	6.2	2.3	0.14
			10.3	0.64

【0054】

例 2 - 純銀テープの抵抗率

純銀テープを例 1 に記載した被覆方法に供して Ga - Ag 合金及び被覆及び拡散プロセスの抵抗率変化を評価した。これらサンプルは、Cu 除去アルゴン中で 480 °C において 25 時間処理した。表 2 に呈示する抵抗率データは、本被覆及び拡散方法により形成された Ga - Ag 固溶体が $25 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ を超える抵抗率

を実現しうることを例示する。

【0055】

【表2】

w t % G a	7 7 Kにおける抵抗率 ($\mu \Omega \cdot \text{cm}$)
8. 1	1 2. 8
1 0. 2	2 2. 4
1 0. 7	2 8. 4
1 3. 8	3 1. 3

【0056】

例3—メニスカス／重力制御浸漬被覆

純銀シース付きモノフィラメントテープ B i - 2 2 2 3 複合体テープを標準的な酸化物粉末により 0. 0 1 1 c m × 0. 2 2 1 c m の断面寸法にチューブプロセスにより作製した。テープは、2 3. 4 A の平均臨界電流（7 7 K における I_c 、自己磁場、 $1 \mu \text{V} / \text{cm}$ 規準）を示した。標準偏差は 2. 0 4 A であった。対応する工業用電流密度（ J_e ）は $9. 6 8 \text{ kA} / \text{cm}^2$ であった。このテープの2つの長い部片を2つの異なった移行速度、 $\sim 2 5 \text{ cm} / \text{分}$ 及び $\sim 3 3. 5 \text{ cm} / \text{分}$ において浸漬被覆した。被覆方法は、テープを $5 0^\circ \text{C}$ に保持された熔融 G a 浴にシリコンゴムシールにおけるスロットを通して上方に引っ張り、熔融 G a を通してテープを約 4" 移行し、G a から上方に引き出し、その表面上に比較的一様な被覆に G a を引き延ばすことから成った。被覆の厚さは、移行速度に依存し、速度が速いほど一層厚い G a 層を生成した。テープをその後冷却し、そしてマンドレルに巻き付け、続いて $8 0^\circ \text{C}$ において4時間から成る「乾燥」焼鈍を—熔融 G a からテープ表面において G a - A g 金属間化合物を形成するプロセス—を行い、それによりはるかに容易な爾後のプロセス内での取り扱いを可能ならしめた。テープをその後、試験サンプル（各約 4" 長さ）に切断した。試験サンプルは I_c 及び平均抵抗率への G a 拡散温度における時間の影響を調査するのに使用した。シースへの G a の添加は、ワイヤ中の非超電導製材量の量を増加することにより $2 5 \text{ cm} / \text{分}$ 被覆速度に対して J_e を $8. 2 5 \text{ kA} / \text{cm}^2$ まで速やかに減じた。

【0057】

この拡散実験に対して、長尺のテープから切り出された5つのサンプルを予熱された炉の周囲温度端部帯域に置きそして密閉した。炉の雰囲気は、Cu除去アルゴン若しくは空気いずれかでパージしそしてサンプルを炉の480℃予熱高温帯域に押進した（2分未満で加熱）。サンプルを30～120分の範囲の時間高温帯域に保持しそしてそれらの温度を周囲温度に急冷した。サンプルをその後、2組の1cm離間電圧タップを使用する標準的な4点プローブ法を使用してそれらの77K、自己電場Ic水準に対して試験した。シース抵抗率は、各複合体を超電導体の遷移温度（-110K）まで冷却しながら一定の小電流を各複合体に流しながら1cm間隔のタップ巻の電圧を測定し、続いて77Kへの代表的に直線性の電圧温度依存性を外挿することにより行った。電圧対温度データから、抵抗率は式1により与えられる（ここでVは測定電圧、AはTcを超える超電導体がマトリックスに比較して高い抵抗率を有することを仮定してシースの断面積、Iは印加一定電流そしてxは電圧タップ間の間隔である）。

【0058】

データを表3にまとめて示す。掲げた拡散条件は50%を超えるIc水準を保持した。対応するJc水準は77Kにおいて4kA/cm²を超えた。抵抗率は、多くの電流制限用途において必要とされる最少3μΩ・cmをすべて超える5.1～13μΩ・cmの範囲であった。

【0059】

【表3】

核覆速度 (cm/分)	重量増 (Agに対する%)	Ga拡散 処理	保持Ic (%)	Je (kA/cm ²)	シース抵抗率 μΩ・cm
2.5	10.8	0.5h, 480℃, Ar	9.2	7.43	5.1
2.5	10.8	1hr, 480℃, Ar	7.8	6.24	7.9
2.5	10.8	2hr, 480℃, 空気	6.4	5.22	11.6
33.5	1.5	0.5hr, 480℃, 空気	6.3	4.66	8.33
33.5	1.5	1hr, 480℃, 空気	5.4	4.02	13.0

【0060】

例4—ロール被覆

所望量のガリウムその他の液体金属は図 2 a 及び 2 b に示されるようなロール被覆装置により金属シース付き超電導体の外面に被覆されうる。

【0061】

図 2 a のロール被覆装置は、送給ロール 20、バックアップロール 22、溜め 24 及びドクターブレード 26 を包含する。送給ロール 20 の外面は好ましくは、熔融金属により劣化されない材料製であり、例えばエラストマーその他のポリマー、セラミック、若しくは金属表面であり得る。もっとも好ましくは、ロール 20 の外面は、ガリウムの搬送に役立つ表面性状を有するエラストマーである。望ましい表面性状としては、限定されるわけではないが、グラインダーにより生成されるテクスチャー仕上げ、グラビア印刷において使用されるモノに類似の四角形乃至ピラミッド状セルを挙げることができる。

【0062】

送給ロール 20 は、水平に設置されそして溜め 24 内に収蔵される液体ガリウム 28（或いは別の液体金属）に部分的に浸漬される。送給ロール 20 が図 2 a に示されるように回転されるとき、ガリウムはその表面上に搬送される。送給ロール 20 周辺に設置されるドクターブレード 26 がガリウムの送出量をならしそして調節する役目をなす。続いて、金属シース付き超電導体 30 が、バックアップロール 22 の作用により送給ロール 20 上のガリウム層と接触状態に持ち来されそしてガリウムの一部若しくはすべてが超電導体シース 30 の表面に転写される。シース付き超電導体は、送給ロール表面と同じ法 h こうも市区は反対方向に移動されうる。前者は「順方向」ロール被覆と呼ばれそして後者は「逆方向」ロール被覆と呼ばれる。

【0063】

シース付き超電導体 30 の第 2 側面は、それを裏返しにしそして同じ若しくはまた別のロール被覆装置に通すことにより被覆されうる。

【0064】

また別の設計において、図 2 a のドクターブレード 26 は、ガリウムの転写量をならしそして調節する計量ロール（図示無し）と交換されうる。ガリウムは、送給ロール 20 と計量ロールとの間のギャップによるだけでなく、計量ロールの

回転方向及び速度によっても調節される。計量ロールの使用は、送給ロール表面の摩耗の減少を含めて幾つかの利点を提供する。

【0065】

また別の設計において、送給ロール20は図2aの溜め24に収蔵される熔融ガリウム28中に部分的に浸漬されない。その代わり、ガリウムは、送給ロール20によりあてつけられるノズル若しくはスリット（図示無し）を通して送給ロール表面に供給される。これは、ガリウム中への気体の導入により起こりうる泡立ち及び酸化のようなその他の作用を減じる。この設計において、過剰のガリウムは溜め24において回収されそしてガリウム源に戻される。

【0066】

図2bのロール被覆装置は、送給ロール32、転写若しくはオフセットロール34、バックアップロール22、溜め24及びドクターブレード26を包含する。送給ロール32は上述した図2aの送給ロール20と実質上同じ態様で機能する。ここでも、送給ロール32は熔融ガリウム28中に部分的に浸漬されるか若しくはガリウムがノズル（図示無し）からその表面に被覆される。ガリウムの転写量を調節するのに計量ロール（図示無し）若しくはドクターブレード26いずれかが使用されうる。

【0067】

送給ロール32の表面に転写されるガリウムの一部若しくは全量は、転写ロール34に移される。この転写の詳細は、少なくとも2つのロールの各々の回転方向及び速度によりまたそれらの間隔により制御される。

【0068】

被覆されるべき金属シース付き超電導体30は、転写ロール34上のガリウム層と接触状態に持ち来され、そしてガリウムの一部若しくは全量がシース表面に転写される。順方向及び逆方向ロールいずれもの被覆形態が使用されうる。一側面の被覆後、シースは裏返しにされそして同じ若しくはまた別の被覆装置により反対面が被覆されうる。

【0069】

例5－電気メッキ

電気メッキの準備として、電解液は、1リットルの約70℃における5モルNaOH中に67gのGa₂O₃を溶解することにより調製された。電解液はメッキに先立って室温に冷却せしめられた。メッキ設備は、DC電源、電解液、及び固体ガリウム電極から構成した。被メッキ材料は、0.01164cm厚さ、0.3745cm幅、40cm長さの寸法を有しそして40%充填係数を有する複合体テープであった。メッキプロセスにおいては、複合体テープをカソードとしそしてガリウム電極をアノードとした。0.6A/cm²の化ソード電流密度を30秒間印加した。生成テープ厚さは0.01336cmであり、8.6μmガリウムメッキ厚さを与えた。メッキしたテープを10cm長さ部分に切断しそして大気中100℃で1時間、その後大気中450℃で4時間熱処理した。室温で電気的測定を行い、5.84μΩ・cmの長手方向シース抵抗率を与えた。77Kにおいて行った臨界電流試験は37.52a（自己磁場、1μV/cm）の平均I_cを与えた。同等の臨界電流試験を対照サンプル（メッキ及び拡散処理無し）について行ったところ、35.01Aの平均I_cを生じ、後処理が超電導フィラメントを劣化しないことを示した。

【0070】

例6—合金化マトリックスの機械的試験

公称2.45mm×0.095mm断面の純銀ストリップを周囲温度において浸漬被覆によりGaを被覆した。サンプルを被覆前後で計量してGaの量を測定した。サンプルをその後480℃に加熱しそしてCu除去アルゴン中で様々の期間保持した。その後、ストリップをインストロン機械試験機を使用して引張強さ及び伸びを試験した。結果を表4に呈示する。

【0071】

【表4】

W T % G a	拡散時間 (h r)	降伏強さ (M P a)	引張強さ (M P a)	破断伸び (%)
6 . 8	1	1 4 2	2 6 7	1 4 . 5
6 . 8	2	1 0 8	2 3 9	2 0 . 3
6 . 8	4	1 0 2	2 1 6	1 6
1 1	4	1 2 3	2 3 1	2 3 . 2
1 5	4	1 4 3	2 9 2	1 1 . 1

【0072】

これら結果は、合金が非常に延性であり、すべてのサンプルが10%を超える歪みまで破断しなかった。これらの降伏強さは非常に高く、そしてそれらの引張強さは一段と高かった。

【0073】

例7—複合体テープの機械的試験

充分に処理したモノフィラメントBSCCO2223テープサンプル銀に対して6.2及び12.3wt%まで浸漬法を使用してGaで被覆した。テープは公称、1.73mm幅及び0.191mm厚さでありそして45vol%BSCCO2223を有した。被覆後、サンプルをCu除去アルゴン中で480℃に加熱し、この温度に4時間保持しそして周囲温度まで急冷した。サンプルはその後、2.55mm直径のロッドに巻き（約7.5%のテープ表面引張歪み）そして表面の損傷を調べた。

【0074】

マクロ的なそしてミクロ的な観察は表面クラック発生の兆しを何ら示さなかった。この歪み水準は、BSCCO2223のようなHTS酸化物の歪み許容限を10倍以上超えるものであった。試験は周囲温度で完了されたけれども、結果は極低温にも等しく適用しうると予想される。

【0075】

例8—メニスカス／重力制御浸漬被覆と続いての後拡散処理

純銀シース付きモノフィラメントBi-2223複合体テープを0.115 mm×1.85 mmの断面寸法チューブプロセスにおいて標準的な酸化物粉末により作製した。テープは、18.6 Aの平均臨界電流を示した(77 Kにおける I_c 、自己電場、 $1 \mu V/cm$ 規準)。相当する工業電流密度(J_e)は8.74 kA/cm²であった。このテープに長い部片を約25 cm/分の速度で浸漬被覆した。例3におけるように、被覆方法は、テープを50℃に保持された熔融Ga浴にシリコンゴムシールにおけるスロットを通して上方に引っ張り、熔融Gaを通してテープを約4"移行し、Gaから上方に引き出し、その表面上に比較的一様な被覆にGaを引き延ばすことから成った。このテープをその後冷却し、そしてマンドレルに巻き付け、続いて90℃において2時間から成る「乾燥」焼鈍を—熔融Gaからテープ表面においてGa—Ag金属間化合物を形成するプロセス—行い、それによりはるかに容易な爾後のプロセス内での取り扱いを可能ならしめた。テープをその後、試験サンプル(各約4"長さ)に切断した。シースへのGaの添加は、ワイヤ中の非超電導製材量の量を増加することにより J_e を7.39 kA/cm²まで速やかに減じた。

【0076】

長尺物から切断された12のサンプルを予熱された炉の周囲温度端部帯域に置きそして密閉した。炉の雰囲気は、Cu除去アルゴン若しくは空気いずれかでバージしそしてサンプルを炉の450℃予熱高温帯域に押進した(2分未満で加熱)。サンプルを120若しくは240分高温帯域に保持しそして引き出して周囲温度に急冷した。

【0077】

拡散処理後、ガリウム処理銀シース付きモノフィラメントBSCCO2223複合体テープは表面に酸化物層を有し、テープに光沢のないマット仕上げを与えた。この酸化物層の存在は、続いての処理中また最終製品作製中いずれかでこれら電導体の半田付けを妨害する恐れがある。12個の試験サンプルを3つのロットに分け、 I_c への酸化物除去方法の影響を調査した。4サンプルテープの第1ロットは、600グリット炭化珪素研磨紙を使用して研磨して酸化物を除去しそして新たな鏡面銀合金表面を創出した。4つのサンプルテープから成る第2のロ

ットを50部の水酸化アンモニウム (NH_4OH)、10部の過酸化水素 (H_2O_2) 及び50部の水から成る溶液中で約3分間化学的にエッチング処理した。このエッチングは酸化物を除去しそして鏡面銀合金表面を創出した。残る4つのサンプルの第3ロットは、参照グループとしてそのまま維持した。

【0078】

サンプルをその後、2組の1cm間隔の電圧テープを使用して標準4点プローブ法を使用して77K、自己電場 I_c 水準に対して試験した。シース抵抗率は各複合体を超電導体の遷移温度 (-110K) まで冷却しながら一定の小電流を各複合体に流しながら1cm間隔のタップ巻の電圧を測定し、続いて77Kへの代表的に直線性の電圧温度依存性を外挿することにより行った。

【0079】

データを表5にまとめて示す。拡散熱処理後の化学的エッチング若しくは研磨の追加的な処理段階は、 I_c 保持量の著しく高い値をもたらした (46%に比較して76及び80%)。抵抗率は9.8~9.9 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲であり、多くの電流制限用途において必要とされる最少3 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ をすべて超えた。

【0080】

【表5】

wt % Ga (Ag に対して)	乾燥及び 拡散条件	酸化物除去 方法	保持 I_c (%)	平均 J_c (kA/cm^2)	シース抵抗率 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$
11	90℃2hrと 450℃2hr	無し	46	3.16	9.9
11	90℃2hrと 450℃2hr	化学的 エッチング	76	5.79	9.8
11	90℃2hrと 450℃2hr	研磨	80	6061	測定せず

【0081】

ここで開示した発明の詳細及び実施態様の考察から本発明の他の具体例が当業者には明らかであろう。ここでの説明及び実施例は例示目的のみで考慮されそし

て本発明の範囲及び精神は次の請求の範囲から示されるものである。

【図面の簡単な説明】

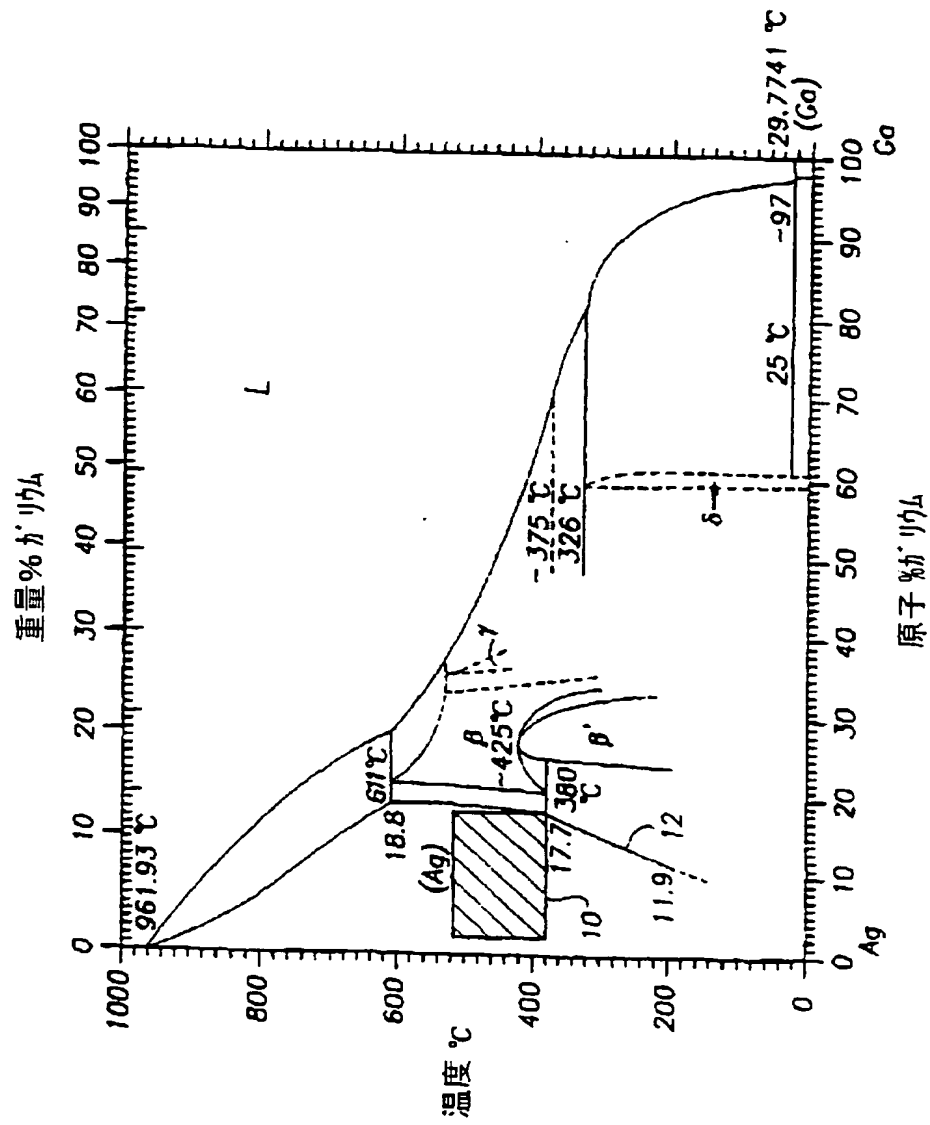
【図 1】

銀－ガリウム相図において本発明の実施のための好ましい条件を例示する。

【図 2】

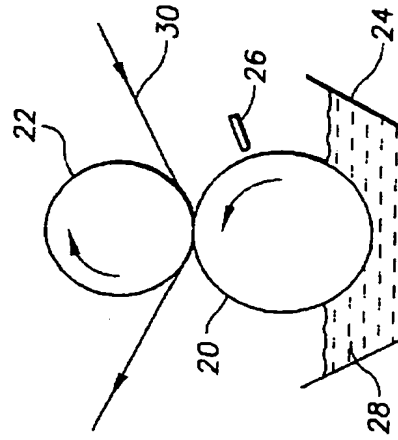
(a) 及び (b) は、金属シース超電導体を液体で被覆するのに使用される 2 つのロールコータを例示する。

【図1】



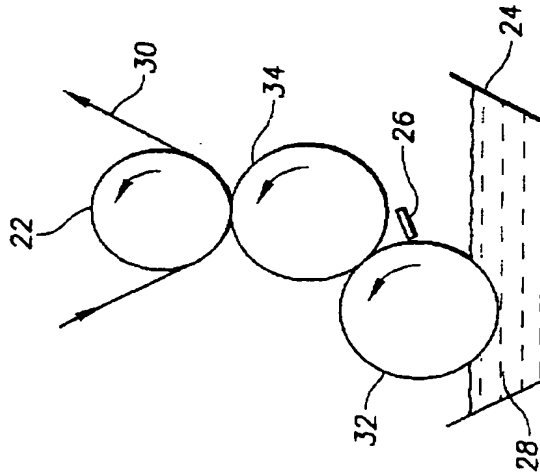
【図 2 a】

FIG.2a



【図 2 b】

FIG.2b



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01L39/24		Inventor's Application No. PCT/US 99/02162
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 095, no. 002, 31 March 1995 & JP 06 309955 A (HITACHI CABLE LTD), 4 November 1994 see abstract	1,2,21
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 011, 29 November 1996 & JP 08 171622 A (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD; RES DEV CORP OF JAPAN), 2 July 1996 see abstract	1,2
X	EP 0 769 819 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES ; JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY C (JP)) 23 April 1997 see abstract	1,2
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specification) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 June 1999		Date of mailing of the international search report 28/06/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patenthuis 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3015		Authorized officer Pelsers, L

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 99/02162

Parent document cited in search report	Publication date	Parent family member(s)	Publication date
EP 0769819 A	23-04-1997	JP 8171822 A	02-07-1996

Form PCT/ISA/210 (parent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(72)発明者 ラルフ ビー. メイソン
アメリカ合衆国 01721 マサチューセッ
ツ、アッシュランド、プレゼント ストリ
ート 97エイ

(72)発明者 クレイグ ジェイ. クリストファソン
アメリカ合衆国 01604 マサチューセッ
ツ、ウースター、ウォール ストリート
6、アパートメント ナンバー 2

(72)発明者 ピーター アール. ロバーツ
アメリカ合衆国 01540 マサチューセッ
ツ、グロットン、ピーオーボックス 1027

F ターム(参考) 5G321 AA01 AA04 AA05 CA27 CA32
DB18 DD02 DD05